

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/080484 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08J 7/04**, B32B  
27/40, B29C 37/00, 63/22

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001672

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Februar 2005 (18.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102004009437.3 24. Februar 2004 (24.02.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GRUBER, Nick**  
[DE/DE]; R 7, 24, 68161 Mannheim (DE). **SCHWALM,  
Reinhold** [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachen-  
heim (DE). **BECK, Erich** [DE/DE]; Schillerstr.1, 68526  
Ladenburg (DE). **MENZEL, Klaus** [DE/DE]; Kranich-  
str.11, 67069 Ludwigshafen (DE). **HEISCHKEL, Yvonne**  
[DE/DE]; Niederfeldstr.29, 68199 Mannheim (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** RADIATION HARDENED COMPOSITE LAYER PLATE OR FILM

(54) **Bezeichnung:** STRAHLUNGSHÄRTBARE VERBUNDSCHICHTPLATTE ODER -FOLIE

(57) **Abstract:** The invention relates to a radiation-hardened composite layer plate or film made of at least one substrate layer and one cover layer. The cover layer contains a radiation-hardened material having a glass transition temperature lower than 50 °C and has a high double bond density. The invention also relates to a method for the production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, die eine strahlungshärtbare Masse mit einer Glasübergangstemperatur unter 50°C mit hoher Doppelbindungsdichte enthält, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.



**WO 2005/080484 A1**

## Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer Deckschicht, die eine strahlungshärtbare Masse enthält mit einer Glasübergangstemperatur unter 50°C und hoher Doppelbindungsichte.
- 10 Des weiteren betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatten oder -folie sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen, welche mit dieser Platte oder Folie beschichtet sind und deren Verwendung.

15 Aus EP-A2 819 516 und EP-A2 819 520 sind Lackfolien bekannt, wobei der Lack eine Glasübergangstemperatur unter 40°C aufweist und das Bindemittel beispielsweise Phosphazenharze, Urethane oder Acrylate sein kann. Die Härtung muß in zwei Schritten erfolgen. Vor dem Aufkleben der Folie auf Substrate erfolgt eine Teilhärtung, erst danach die Endhärtung.

20 Aus EP-A-361 351 ist ebenfalls eine Lackfolie bekannt. Hier erfolgt die Strahlungshärtung der Folie vor dem Aufbringen der Folie auf die zu beschichtenden Formteile.

25 EP-A2 874 027 offenbart elektronenblitzhärtbare Zusammensetzungen aus zwei Komponenten, von denen die erste eine monofunktionelle strahlungshärtbare Verbindung, deren Homopolymere eine Glasübergangstemperatur von 20 °C oder mehr aufweist, ist, und die zweite ein Di(Meth)Acrylat im Verhältnis 10:90 – 90:10. Derartigen Zusammensetzungen kann optional noch ein höherfunktionelles Acrylat beigemischt werden.

30 Nachteilig daran ist, daß die monofunktionellen (Meth)Acrylate wegen ihres niedrigen Molekulargewichts oftmals eine hohe Flüchtigkeit aufweisen, was wegen der generellen Toxizität von (Meth)Acrylaten die ungehärteten Beschichtungsmassen gesundheitlich bedenklich macht. Außerdem führt der Einsatz von monofunktionellen (Meth)Acrylaten nur zu einer geringen Vernetzungsdichte, die jedoch für positive Lackeigenschaften gewünscht ist.

35 Nachteilig bei den bisher bekannten strahlungshärtbaren Lackfolien ist, daß die Strahlungshärtung oft in mehreren Schritten erfolgen muß, wie in EP-A2 819 546 beschrieben. Bei einer vollständigen Strahlungshärtung der Folie vor dem Beschichtungsvorgang wird die Folie oft spröde und schwer verformbar, was nachteilig für die weitere Verarbeitung der Folie ist.

40

WO 00/63015 offenbart Verbundschichtplatten oder -folien, die eine Deckschicht mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 40 °C und einer Doppelbindungsichte

bis zu 0,2 mol/100g aufweisen. Nachteilig an derartigen Verbundschichtplatten ist deren mangelhafte Kratzfestigkeit und ein lediglich geringer Glanz.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher strahlungshärtbare Verbundschichtplatten oder -folien, welche sich leicht verarbeiten und mit möglichst einfachen Verfahren zur Beschichtung von Formteilen verwenden lassen. Die beschichteten Formteile sollen gute mechanische Eigenschaften und gute Beständigkeiten gegen äußere Einflüsse aufweisen und insbesondere gegen mechanische Einwirkungen stabil sein, wie z.B. eine verbesserte Kratzfestigkeit haben, eine hohe Elastizität aufweisen und zu-

10 sätzlich verbesserte optische Eigenschaften, wie beispielsweise einen erhöhten Glanz haben.

Demgemäß gefunden wurden strahlungshärtbare Verbundschichtplatten oder -folien aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer Deckschicht zur Beschichtung von Formteilen, wobei die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse besteht, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 50 °C und einem Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen von mehr als 2 mol/kg Bindemittel enthält, im nachfolgenden kurz Folie genannt.

15

20 Gefunden wurden auch Verfahren zur Beschichtung von Formteilen mit der Folie und die beschichteten Formteile.

Die Folie besteht zwingend aus einer Substratschicht und einer Deckschicht, die auf die Substratschicht direkt oder, falls weitere Zwischenschichten vorhanden sind, indirekt aufgebracht ist.

25

#### Deckschicht

Die Deckschicht ist strahlungshärtbar. Als Deckschicht findet daher eine strahlungshärtbare Masse Verwendung, die radikalisch oder ionisch härtbare Gruppen (kurz härtbare Gruppen) enthält. Bevorzugt sind radikalisch härtbare Gruppen.

30

Bevorzugt ist die strahlungshärtbare Masse transparent. Auch nach erfolgter Härtung ist die Deckschicht bevorzugt transparent, d.h. es handelt sich um eine Klarlackschicht.

35

Wesentlicher Bestandteil der strahlungshärtbaren Massen ist das Bindemittel, welches durch Filmbildung die Deckschicht ausbildet.

Vorzugsweise enthält die strahlungshärtbare Masse mindestens ein Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

40

- i) Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen mit einer mittleren Molmasse  $M_n$  von mehr als 2000 g/mol
- ii) Mischungen von i) mit von i) unterschiedlichen, ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen mit einer Molmasse von weniger als 2000 g/mol
- iii) Mischungen von gesättigten thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

10 zu i)

Als Polymere geeignet sind z.B. Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, aber auch Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyepoxide oder Polyurethane mit einer Molmasse, von mehr als 2000 g/mol.

15

In Betracht kommen beispielsweise ungesättigte Polyesterharze, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

20

Bevorzugt sind Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie sie insbesondere durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

25

Bei den radikalisch polymerisierten Polymeren handelt es sich insbesondere um Polymere, die zu mehr als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 60 Gew.-% aus Acrylmonomeren, insbesondere  $C_1-C_8$ -, bevorzugt  $C_1-C_4$ -Alkyl(meth)acrylaten, besonders bevorzugt Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat oder n-Butyl(meth)acrylat, aufgebaut sind.

30

Als ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten die Polymeren beispielsweise Vinyl-ether und/oder insbesondere (Meth)acrylgruppen. Diese könne z.B. durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit Epoxidgruppen im Polymer (z.B. durch Mitverwendung von Glycidyl(meth)acrylat als Comonomer) an das Polymer gebunden sein.

35

Epoxid(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit (Meth)acrylsäure. Als Epoxide in Betracht kommen z.B. epoxidierte Olefine, aromatische Glycidylether oder aliphatische Glycidylether, bevorzugt solche von aromatischen oder aliphatischen Glycidylethern.

40

Epoxidierte Olefine können beispielsweise sein Ethylenoxid, Propylenoxid, *iso*-Butylenoxid, 1-Butenoxid, 2-Butenoxid, Vinyloxiran, Styroloxid oder Epichlorhydrin,

bevorzugt sind Ethylenoxid, Propylenoxid, *iso*-Butylenoxid, Vinyloxiran, Styroloxid oder Epichlorhydrin, besonders bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid oder Epichlorhydrin und ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Epichlorhydrin.

- 5 Aromatische Glycidylether sind z.B. Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, Bisphenol-B-diglycidylether, Bisphenol-S-diglycidylether, Hydrochinondiglycidylether, Alkylierungsprodukte von Phenol/Dicyclopentadien, z.B. 2,5-bis[(2,3-Epoxypropoxy)phenyl]octahydro-4,7-methano-5H-inden (CAS-Nr. [13446-85-0]), Tris[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]methan Isomere (CAS-Nr. [66072-39-7]), Phenol  
10 basierte Epoxy Novolake (CAS-Nr. [9003-35-4]) und Kresol basierte Epoxy Novolake (CAS-Nr. [37382-79-9]).

- Aliphatische Glycidylether sind beispielsweise 1,4-Butandiol diglycidylether, 1,6-Hexandiol diglycidylether, Trimethylolpropan triglycidylether, Pentaerythrit tetraglycidylether, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]ethan (CAS-Nr. [27043-37-4]),  
15 Diglycidylether von Polypropylenglykol ( $\alpha,\omega$ -bis(2,3-epoxypropoxy)poly(oxypopylen) (CAS-Nr. [16096-30-3]) und von hydriertem Bisphenol A (2,2-bis[4-(2,3-epoxypropoxy)cyclohexyl]propan, CAS-Nr. [13410-58-7]).

- 20 Die Epoxid(meth)acrylate und -vinylether haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 2000 bis 20000, besonders bevorzugt von 2000 bis 10000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 2000 bis 3000 g/mol; der Gehalt an (Meth)acryl- oder Vinylethergruppen beträgt vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 pro 1000 g Epoxid(meth)acrylat oder Vinyletherepoxid (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).  
25

Bevorzugt sind ebenfalls Polyurethane. Diese enthalten bevorzugt als ungesättigte Gruppen ebenfalls (Meth)acrylgruppen, die z.B. durch Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Isocyanatgruppen an das Polyurethan gebunden sind.

- 30 Derartige Urethan(meth)acrylate sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder -vinylethern und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln wie Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen oder Dithiolen oder Polythiolen. In Wasser ohne Zusatz von Emulgatoren dispergierbare Urethan(meth)acrylate enthalten zusätzlich noch ionische und/oder nichtionische  
35 hydrophile Gruppen, welche z.B. durch Aufbaukomponenten wie Hydroxycarbonsäuren ins Urethan eingebracht werden.

- Die als Bindemittel verwendbaren Polyurethane enthalten als Aufbaukomponenten im wesentlichen:  
40

- (a) mindestens ein organisches aliphatisches, aromatisches oder cycloaliphatisches Di- oder Polyisocyanat,
- (b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und
- (c) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

10

Als Komponente (a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretidione.

15

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan.

Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretendiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew%.

Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

Weiterhin bevorzugt sind

1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratrium aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.

2) Uretendiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretendiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.

Die Uretendiisocyanate können in den Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.

- 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.
- 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethyldiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemische erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.
- 5) Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazinriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
- 6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

Als Komponente (b) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe tragen.

Gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen können z.B. sein -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> und -NHR<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, *iso*-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl, bedeutet.

Komponenten (b) können z.B. Monoester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinylether mit Di- oder Polyolen sein, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen auf-



- weisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-
- 5 Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Erythrit, Sorbit, Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-propandiol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 238 und 458. Weiterhin können auch Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure
- 10 mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Mercaptoethanol oder Polyaminoalkane, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, oder Vinylessigsäure verwendet werden.
- 15 Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet.

- Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethyl-
- 20 methacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxapentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxymethylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

- Bevorzugt verwendet werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-
- 25 Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, 1,5-Pentandiolmono(meth)acrylat, 1,6-Hexandiolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat sowie 4-Hydroxybutylvinylether, 2-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Aminopropyl(meth)acrylat, 3-Aminopropyl(meth)acrylat, 4-
- 30 Aminobutyl(meth)acrylat, 6-Aminohexyl(meth)acrylat, 2-Thioethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylamid, 2-Aminopropyl(meth)acrylamid, 3-Aminopropyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat.
- 35

- Als Komponente (c) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, beispielsweise -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -NHR<sup>2</sup>, worin R<sup>2</sup> darin unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl,
- 40 *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl bedeuten kann, aufweisen.

Dies sind bevorzugt Diole oder Polyole, wie 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Kohlenwasserstoffdiole, z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, etc. deren Ester mit kurzketigen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, deren Carbonate, hergestellt durch Reaktion der Diole mit Phosgen oder durch Umesterung mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, oder aliphatische Diamine, wie Methylen-, und Isopropyliden-bis-(cyclohexylamin), Piperazin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan-bis-(methylamin), etc., Dithiole oder mehrfunktionelle Alkohole, sekundäre oder primäre Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin etc. oder Thioalkohole, wie Thioethylenglykol.

Weiterhin sind denkbar Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Erythrit und Sorbit, 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, Bisphenol A, oder Butantriol.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet, sowie Polyamine, wie z.B. Polyethylenimin oder freie Amingruppen enthaltende Polymere von z.B. Poly-N-vinylformamid.

Besonders geeignet sind hier die cycloaliphatischen Diole, wie z.B. Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol oder Norbornandiol.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyurethane werden durch Reaktion der Komponenten (a), (b) und (c) miteinander erhalten.

Dabei ist die molare Zusammensetzung (a):(b):(c) pro 3 mol reaktive Isocyanatgruppen in (a) in der Regel wie folgt:

- (b) 1,5 – 3,0, bevorzugt 1,5 – 2,5, besonders bevorzugt 1,5 – 2,0 und insbesondere 1,6 – 1,8 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen sowie
- (c) 0 – 1,5, bevorzugt 0,5 – 1,5 besonders bevorzugt 0,7 – 1,5 und insbesondere 0,8 – 1,5 mol an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

Bei Verwendung der Polyurethane in wäßrigen Systemen sind bevorzugt im wesentlichen alle vorhandenen Isocyanatgruppen abreagiert.

5 Die Bildung des Addukts aus isocyanatgruppenhaltiger Verbindung und der Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält erfolgt in der Regel durch Mischen der Komponenten in beliebiger Reihenfolge, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur.

10 Bevorzugt wird dabei die Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, zu der isocyanatgruppenhaltigen Verbindung zugegeben, bevorzugt in mehreren Schritten.

15 Besonders bevorzugt wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung vorgelegt und die Verbindungen, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, zugegeben. Insbesondere wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung (a) vorgelegt und daraufhin (b) zugegeben. Nachfolgend können gegebenenfalls gewünschte weitere Komponenten zugegeben werden.

20 In der Regel wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 5 und 100 °C, bevorzugt zwischen 20 bis 90 °C und besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 60 und 80 °C durchgeführt.

Bevorzugt wird dabei unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet. Wasserfrei bedeutet dabei, daß der Wassergehalt im Reaktionssystem nicht mehr als 25 5 Gew% beträgt, bevorzugt nicht mehr als 3 Gew% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew%.

30 Um eine Polymerisation der polymerisationsfähigen Doppelbindungen zurückzudrängen, wird bevorzugt unter einem sauerstoffhaltigen Gas gearbeitet, besonders bevorzugt Luft oder Luft-Stickstoff-Gemische.

Als sauerstoffhaltiges Gas können bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Sauerstoff oder Luft und einem unter den Einsatzbedingungen inerten Gas verwendet werden. Als 35 inertes Gas können Stickstoff, Helium, Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, niedere Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische verwendet werden.

Der Sauerstoffgehalt des sauerstoffhaltigen Gases kann beispielsweise zwischen 0,1 und 22 Vol%, bevorzugt von 0,5 bis 20 betragen, besonders bevorzugt 1 bis 15, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 und insbesondere 4 bis 10 Vol%. Selbstverständlich 40 können, falls gewünscht, auch höhere Sauerstoffgehalte eingesetzt werden.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines inerten Solvens durchgeführt werden, z.B. Aceton, *iso*-butyl-methylketon, Toluol, Xylol, Butylacetat oder Ethoxyethylacetat. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch in Abwesenheit eines Solvens durchgeführt.

- 5 Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht  $M_n$  von 1000 bis 20 000, insbesondere von 1000 bis 10 000 besonders bevorzugt 1000 bis 4000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).
- 10 Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol (Meth)acrylgruppen pro 1000 g Urethan(meth)acrylat. Die Urethanvinylether haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol Vinylethergruppen pro 1000 g Urethanvinylether.
- 15 Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung dar, daß die Urethan(meth)acrylate oder -vinylether, bevorzugt Urethanacrylate, als mindestens ein cycloaliphatisches Isocyanat, d.h. eine Verbindung, bei der mindestens eine Isocyanatgruppe an einen Cycloaliphaten gebunden ist, als Aufbaukomponente enthalten, besonders bevorzugt IPDI.
- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden solche Verbindungen eingesetzt, wie in der WO 00/39183, S.4, Z. 3 bis S. 10, Z. 19 beschrieben, deren Offenbarung hiermit Bestandteil der vorliegenden Schrift sei. Besonders bevorzugt sind unter diesen solche Verbindungen, die als Aufbaukomponenten mindestens ein Allophanatgruppen aufweisendes, (cyclo)aliphatisches Isocyanat und mindestens ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat aufweisen, ganz besonders bevorzugt die Produkt Nr. 1 bis 9 in
- 25 Tabelle 1 auf S. 24 der WO 00/39183.
- 30 Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Verbindungen sind Carbonat(meth)acrylate, die im Mittel vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 (Meth)acrylgruppen und ganz besonders bevorzugt 2(Meth)acrylgruppen enthalten.
- 35 Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Carbonat(meth)acrylate ist vorzugsweise 2000 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, Lösemittel Tetrahydrofuran).
- 40 Die Carbonat(meth)acrylate sind in einfacher Weise erhältlich durch Umesterung von Kohlensäureestern mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen (Diolen, z.B. Hexandiol) und anschließende Veresterung der freien OH-Gruppen mit (Meth)acrylsäure oder auch Umesterung mit (Meth)acrylsäureestern, wie es z.B. in

EP-A 92 269 beschrieben ist. Erhältlich sind sie auch durch Umsetzung von Phosgen, Harnstoffderivaten mit mehrwertigen, z.B. zweiwertigen Alkoholen.

In analoger Weise sind auch Vinylethercarbonate erhältlich, indem man einen Hydroxyalkylvinylether mit Kohlensäureestern sowie gegebenenfalls zweiwertigen Alkoholen umsetzt.

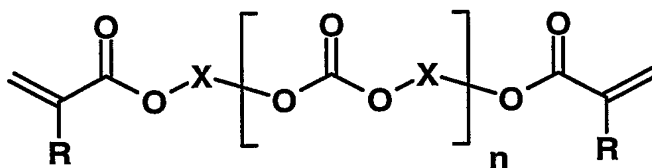
Denkbar sind auch (Meth)acrylate oder Vinylether von Polycarbonatpolyolen, wie das Reaktionsprodukt aus einem der genannten Di- oder Polyole und einem Kohlensäureester sowie einem hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylat oder Vinylether.

Geeignete Kohlensäureester sind z.B. Ethylen-, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Kohlensäuredimethyl-, -diethyl- oder -dibutylester.

Geeignete hydroxygruppenhaltige (Meth)acrylate sind beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat sowie Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat.

Geeignete hydroxygruppenhaltige Vinylether sind z.B. 2-Hydroxyethylvinylether und 4-Hydroxybutylvinylether.

Besonders bevorzugte Carbonat(meth)acrylate sind solche der Formel:



worin R für H oder CH<sub>3</sub>, X für eine C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkylengruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 steht.

R steht vorzugsweise für H und X steht vorzugsweise für C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen, beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt für C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen. Ganz besonders bevorzugt steht X für C<sub>6</sub>-Alkylen.

Vorzugsweise handelt es sich um aliphatische Carbonat(meth)acrylate.

Die Polymere i) als solche sind vor der UV-Härtung thermoplastisch verarbeitbar.

zu ii)

Die ungesättigten Polymere i) können in Mischungen mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen verwendet werden.

- 5 Als niedermolekulare Verbindungen werden in diesem Zusammenhang Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht unter 2000 g/mol verstanden (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

- 10 Dies können beispielsweise solche unter i) aufgeführten Verbindungen sein, die eine Molmasse von weniger als 2000 g/mol aufweisen, beispielsweise Epoxid(meth)acrylate mit einer Molmasse von 340, bevorzugt 500 und besonders bevorzugt 750 bis unter 2000 g/mol, Urethan(meth)acrylate) mit einer Molmasse von 300, bevorzugt 500 und besonders bevorzugt 750 bis unter 2000 g/mol oder Carbonat(meth)acrylate mit einer Molmasse von 170, bevorzugt 250 und besonders bevorzugt 500 bis unter 2000 g/mol.

- 15 In Betracht kommen ferner z.B. radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe.

- 20 Genannt seien z.B. C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>–Alkyl (meth) acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C–Atomen, Vinylester von bis zu 20 C–Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C–Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C–Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

- 25 Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>–Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n–Butylacrylat, Ethylacrylat und 2–Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

- 30 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C–Atomen sind z.B. Vinylaurat, –stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol, α–Butylstyrol, 4–n–Butylstyrol, 4–n–Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

- 35 Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl– und –octylether.

40

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

- 5 In Betracht kommen bevorzugt, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen.

Insbesondere handelt es sich hierbei um (Meth)acrylatverbindungen, bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die Derivate der Acrylsäure.

10

Bevorzugte (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

- 15 Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von multifunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrime-
- 20
- 25 Diglycerol, 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Neopentylglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, Butantriol, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

- 30 Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, *iso*-Butylenoxid und Vinyloxiran in beliebiger Reihenfolge oder als Gemisch, bevorzugt Ethylen- und/oder Propylenoxid und besonders bevorzugt Ethylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

35

Vinylethergruppenhaltige Polyetheralkohole werden beispielsweise entsprechend durch Umsetzung von Hydroxyalkylvinylethern mit Alkylenoxiden erhalten.

- 40 (Meth)acrylsäuregruppenhaltige Polyetheralkohole können beispielsweise durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit den Polyetheralkoholen, durch Veresterung der Polyetheralkohole mit (Meth)acrylsäure oder durch Einsatz von hydroxygruppenhaltigen (Meth)acrylaten wie oben unter (b) beschrieben erhalten werden.

Bevorzugte Poetheralkohole sind Polyethylenglykole mit einer Molmasse zwischen 106 und 2000, bevorzugt zwischen 106 und 898 besonders bevorzugt zwischen 238 und 678.

5

Weiterhin sind als Polyetheralkohole Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000 sowie Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 einsetzbar.

10

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

15

Polyesterpolyole, sind z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt:

20

25

Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Tetrahydrophthalsäure, Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, dimere Fettsäuren, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-COOH, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, besonders bevorzugt Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

30

35

40

Als mehrwertige Alkohole kommen zur Herstellung der Polyesterole in Betracht 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Poly-1,2-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 898, Polyethylenglykol mit einer



Molmasse zwischen 106 und 458, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threitol, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcitol (Galactitol), Maltit oder Isomalt.

Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Bevorzugt sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure oder Pivalolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des  $\epsilon$ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedrigere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z.B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

zu iii)

Als gesättigte thermoplastische Polymere geeignet sind z.B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, schlagfestes Polymethylmethacrylat, schlagfestes Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethane.

Die Strahlenhärbarkeit wird durch den Zusatz einer ethylenisch ungesättigten, strahlenhärtbaren Verbindung gewährleistet. Es kann sich dabei um eine der unter i) und/oder ii) aufgeführten Verbindungen handeln.

5 Die Bindemittel (bezogen auf den Feststoffgehalt, d.h. ohne Anwesenheit von Lösungsmittel) sind in der Regel wie folgt zusammengesetzt:

- 10 i) mindestens 20 Gew%, bevorzugt mindestens 30 Gew%, besonders bevorzugt mindestens 50, ganz besonders bevorzugt mindestens 60, insbesondere mindestens 75 und speziell mindestens 80 Gew% und bis zu 100 Gew%, bevorzugt bis zu 98 Gew%, besonders bevorzugt bis zu 95, ganz besonders bevorzugt bis zu 90 und insbesondere bis zu 85 Gew%,
- 15 ii) beispielsweise bis zu 70 Gew%, bevorzugt bis zu 50 Gew%, besonders bevorzugt bis zu 25 Gew%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10, insbesondere bis zu 5 Gew% und speziell 0 Gew%
- 20 iii) beispielsweise bis zu 50 Gew%, bevorzugt bis zu 25 Gew%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew%, ganz besonders bevorzugt bis zu 5 Gew% und insbesondere 0 Gew%,

mit der Maßgabe, daß die Summe immer 100 Gew% beträgt.

25 Wesentliches Merkmal des Bindemittels i) bis iii) ist, daß die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Bindemittels unterhalb von 50 °C, vorzugsweise unterhalb von 20 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 10 °C liegt. Im allgemeinen unterschreitet die  $T_g$  nicht einen Wert von -60 °C. (Die Angaben beziehen sich auf das Bindemittel vor der Strahlungshärtung.)

30 Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Bindemittels wird mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemäß ASTM 3418/82 bestimmen.

35 Die Menge der härtbaren d.h. ethylenisch ungesättigten Gruppen beträgt erfindungsgemäß mehr als 2 mol/kg, bevorzugt mehr als 2 mol/kg bis 8 mol/kg, besonders bevorzugt mindestens 2,1 mol/kg bis 6 mol/kg, ganz besonders bevorzugt 2,2 bis 6, insbesondere 2,3 bis 5 und speziell 2,5 bis 5 mol/kg des Bindemittels (fest), d.h. ohne Wasser oder sonstige Lösemittel.

40 Bevorzugt hat das Bindemittel (mit gegebenenfalls enthaltenem Lösungsmittel) eine Viskosität von 0,02 bis 100 Pas bei 25 °C (bestimmt im Rotationsviskosimeter)

In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße strahlungshärtbare Masse nicht mehr als 10 Gew% an Verbindungen, die nur

eine härtbare Gruppe aufweisen, bevorzugt nicht mehr als 7,5 Gew%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5 Gew%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew% und speziell 0 Gew%. Der Einsatz von Verbindungen mit zwei- oder mehr härtbaren Gruppen führt in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Massen zu einer erhöhten Vernetzungsdichte, die zu positiven Lackeigenschaften wie Kratzfestigkeit, Härte und/oder Chemikalienbeständigkeit führt.

Die strahlungshärtbaren Massen können weitere Bestandteile enthalten. Genannt seien insbesondere Photoinitiatoren, Verlaufsmittel und Stabilisatoren. Bei Anwendungen im Außenbereich, d.h. für Beschichtungen, welche dem Tageslicht direkt ausgesetzt sind, enthalten die Massen insbesondere UV-Absorber und Radikalfänger.

Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinnoctoat, Zinkoctoat, Dibutylzinnlaureat oder Diaza[2.2.2]bicyclooctan verwendet werden.

Photoinitiatoren können beispielsweise dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren sein, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London, genannten.

In Betracht kommen z.B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide, wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO der BASF AG), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin® TPO L der BASF AG), Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure® 819 der Firma Ciba Spezialitätenchemie), Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon, Hexanophenon,  $\alpha$ -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon,  $\beta$ -Methylanthrachinon, *tert*-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benzaldehyd,  $\alpha$ -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylundol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-*iso*-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, Benzoin, Benzoin-*iso*-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-*iso*-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-

acetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, o-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxal-säureestertyp, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

UV Absorber wandeln UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Bekannte UV-Absorber sind Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäureester und Oxalanilide.

Radikalfänger binden intermedär gebildete Radikale. Bedeutende Radikalfänger sind sterisch gehinderte Amine, welche als HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) bekannt sind.

Für Außenanwendungen beträgt der Gehalt an UV-Absorbern und Radikalfängern insgesamt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der strahlungshärtbaren Verbindungen.

Im übrigen kann die strahlungshärtbare Masse neben strahlungshärtbaren Verbindungen auch noch Verbindungen enthalten, die durch andere chemische Reaktionen zur Härtung beitragen. In Betracht kommen z.B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Amingruppen vernetzen.

Die strahlungshärtbare Masse kann wasser- und lösemittelfrei, als Lösung oder als Dispersion vorliegen.

Bevorzugt sind wasser- und lösungsmittelfreie strahlungshärtbare Massen oder wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen.

Besonders bevorzugt sind wasser- und lösungsmittelfreie, strahlungshärtbare Massen.

Die strahlungshärtbare Masse ist thermoplastisch verformbar und kann extrudierbar sein.

Die vorstehenden strahlungshärtbaren Massen bilden die Deckschicht. Die Schichtdicke (nach Trocknung und Härtung) beträgt bevorzugt 10 bis 100 µm.

Substratschicht

Die Substratschicht dient als Träger und soll eine dauerhaft hohe Zähigkeit des Gesamtverbundes gewährleisten.

- 5 Die Substratschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Acrylnitrilethylenpropyldienstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen.

10

Weiterhin genannt seien Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polybutadien, Polyester, Polyamide, Polyether, Polycarbonat, Polyvinylacetal, Polyacrylnitril, Polyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Alkydharze, Epoxidharze oder Polyurethane, deren Block- oder Pfropfcopolymere und

15 Blends davon.

- Bevorzugt genannt seien ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF, UP-Kunststoffe (Kurzzeichen gemäß DIN 7728) und aliphatische Polyketone.

20

- Besonders bevorzugte Substrate sind Polyolefine, wie z.B. PP(Polypropylen), das wahlweise isotaktisch, syndiotaktisch oder ataktisch und wahlweise nicht-orientiert oder durch uni- oder bisaxiales Recken orientiert sein kann, SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymere), PC (Polycarbonate), PMMA (Polymethylmethacrylate), PBT (Poly(butylenterephthalat)e), PA (Polyamide), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymere) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere), sowie deren physikalische Mischungen (Blends). Besonders bevorzugt sind PP, SAN, ABS, ASA sowie Blends von ABS oder ASA mit PA oder PBT oder PC.

25

30

Ganz besonders bevorzugt ist ASA, insbesondere gemäß DE 19 651 350 und der Blend ASA/PC. Bevorzugt ist ebenfalls Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes PMMA.

35

Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 50 µm bis zu 5 mm. Besonders bevorzugt, vor allem, wenn die Substratschicht hinterspritzt wird, ist 100 bis 1000 µm, insbesondere 100 bis 500 µm.

- 40 Das Polymer der Substratschicht kann Additive enthalten. Insbesondere kommen Füllstoffe oder Fasern in Betracht. Die Substratschicht kann auch eingefärbt sein und so gleichzeitig als farbgebende Schicht dienen.

## Weitere Schichten

5 Die Folie kann neben der Deckschicht und der Substratschicht weitere Schichten enthalten.

10 In Betracht kommen z.B. farbgebende Zwischenschichten oder weitere Schichten aus thermoplastischem Material (thermoplastische Zwischenschichten), welche die Folie verstärken oder als Trennschichten dienen, wie es beispielsweise bekannt ist aus der WO 2004/009251.

Thermoplastische Zwischenschichten können aus den oben unter Substratschicht aufgeführten Polymeren bestehen.

15 Bevorzugt ist insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), vorzugsweise schlagzäh-modifiziertes PMMA. Genannt sei auch Polyurethan.

Farbgebende Schichten können ebenfalls aus den genannten Polymeren bestehen. Sie enthalten Farbstoffe oder Pigmente welche in der Polymerschicht verteilt sind.

20 Eine bevorzugte Folie hat z.B. folgenden Schichtaufbau, wobei die alphabetische Reihenfolge der räumlichen Anordnung entspricht:

- A) Deckschicht
- B) thermoplastische Zwischenschicht (optional)
- 25 C) farbgebende Zwischenschicht (optional)
- D) Substratschicht
- E) Klebstoffschicht (optional)

30 Auf der rückwertigen Seite (kurz Rückseite) der Substratschicht (d.h. der dem zu beschichtenden Objekt zugewandten Seite) kann eine Klebstoffschicht aufgebracht sein, falls die Folie auf das Substrat geklebt werden soll.

35 Auf der transparenten Deckschicht kann eine Schutzschicht, z.B. eine Abziehfolie, die ein unbeabsichtigtes Aushärten verhindert, aufgebracht sein. Die Dicke kann z.B. 50 bis 100  $\mu\text{m}$  betragen. Die Schutzschicht kann z.B. aus Polyethylen oder Polythephtalat bestehen. Vor der Bestrahlung kann die Schutzschicht entfernt werden.

Die Bestrahlung kann aber auch durch die Schutzschicht erfolgen, dazu muß die Schutzschicht im Wellenlängenbereich der Bestrahlung transparent sein.

40 Die Gesamtdicke der Folie beträgt vorzugsweise 50 bis 1000  $\mu\text{m}$ .

## Herstellung der Verbundplatte oder -folie

Die Herstellung eines Verbundes aus den Schichten B) bis D) kann z.B. durch Coextrusion aller oder einiger der Schichten erfolgen.

5

Zur Coextrusion werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in

10

der EP-A2-0 225 500 erläutert. In Ergänzung zu den dort beschriebenen Verfahren kann auch die sogenannte Adapter-Coextrusion eingesetzt werden.

Der Verbund kann nach üblichen Verfahren, z.B. durch Coextrusion, wie vorstehend beschrieben, oder durch Kaschierung der Schichten, z.B. in einem beheizbaren Spalt,

15

hergestellt werden. Zunächst kann so ein Verbund aus den Schichten mit Ausnahme der Deckschicht hergestellt und danach die Deckschicht nach üblichen Verfahren aufgebracht werden.

Bei der Extrusion (eingeschlossen Coextrusion) der strahlungshärtbaren Massen kann

20

die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse durch Mischen der Bestandteile und die Herstellung der Deckschicht in einem Arbeitsgang erfolgen.

Dazu können thermoplastische Bestandteile, z.B. ungesättigte Polymere i) der gesättigte Polymere unter iii) (siehe oben) im Extruder zunächst aufgeschmolzen werden. Die notwendige Schmelztemperatur hängt vom jeweiligen Polymeren ab.

25

Vorzugsweise nach dem Aufschmelzvorgang können die weiteren Bestandteile, insbesondere strahlungshärtbare, niedermolekulare Verbindungen ii) (siehe oben) zudosiert werden. Die Verbindungen wirken als Weichmacher, so daß sich die Temperatur, bei der die Masse als Schmelze vorliegt, absenkt. Die Temperatur bei

30

Zugabe der strahlungshärtbaren Verbindung muß insbesondere unter einer sogenannten kritischen Temperatur liegen, bei der eine thermische Härtung der strahlungshärtbaren Verbindung erfolgt.

Die kritische Temperatur läßt sich leicht durch eine kalorimetrische Messung, d.h. der Wärmeaufnahme mit steigender Temperatur entsprechend der oben beschriebenen

35

Bestimmung der Glasübergangstemperatur ermitteln.

Die strahlungshärtbare Masse wird dann direkt als Deckschicht auf den vorhandenen Verbund oder, im Falle der Coextrusion, mit Schichten des Verbundes extrudiert. Durch die Extrusion wird die Verbundschichtplatte oder -folie unmittelbar erhalten.

40

Die strahlungshärtbare Masse kann bevorzugt in einfacher Weise z.B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren etc. auf die Substratschicht bzw. den Verbund aufgetragen werden und gegebenenfalls getrocknet werden.

- 5 Die Deckschicht ist blockfest, d.h. klebt nicht, und ist strahlenvernetzbar. Die Verbundplatte oder -folie ist thermoelastisch verformbar. Falls gewünscht kann direkt nach der Herstellung der Verbundplatte oder -folie eine Schutzschicht (Schutzfolie) auf die Deckschicht abgelegt werden.

- 10 Die Verbundschichtplatte oder -folie hat einen hohen Glanz und gute mechanische Eigenschaften. Rißbildung ist kaum zu beobachten.

- 15 Die Dehnungsfähigkeit der Verbundschichtplatte oder -folie beträgt vorzugsweise mindestens 100 %, bezogen auf den nicht gedehnten Zustand (bei 140°C, einer Dicke von 30 µm).

#### Verwendungsverfahren

- 20 Die Folie kann ohne Teilhärtung (wie in EP-A2 819 516 beschrieben ist) bis zur späteren Anwendung gelagert werden.

Eine Verklebung oder Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften bis zur späteren Anwendung ist nicht oder kaum zu beobachten.

Die Folie wird bevorzugt als Beschichtungsmittel verwendet.

25

Vorzugsweise erfolgt dabei zunächst die Beschichtung der Substrate und danach die Härtung der Deckschicht durch Strahlung.

- 30 Die Beschichtung kann durch Aufkleben der Folie auf die Substrate erfolgen. Die Folie ist dazu auf der Rückseite der Substratschicht vorzugsweise mit der Klebstoffschicht E versehen. Als Substrate eignen sich solche aus Holz, Kunststoff, Metall.

- 35 Die Beschichtung kann auch durch Hinterspritzen der Folie erfolgen. Dazu wird die Folie vorzugsweise in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit Kunststoffmasse hinterspritzt. Bei der Kunststoffmasse handelt es sich z.B. um Polymere, welche oben bei der Beschreibung der Substratschicht aufgeführt wurden oder z.B. um Polyurethan, insbesondere Polyurethanschaum. Die Polymeren können Additive, insbesondere z.B. Fasern, wie Glasfasern oder Füllstoffe enthalten.

- 40 Die Strahlungshärtung der Deckschicht erfolgt dabei vorzugsweise nach dem Tiefziehvorgang und besonders bevorzugt nach dem Hinterspritzen der Folie.



Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichem Licht, z.B. UV-Licht oder Elektronenstrahlen. Die Strahlungshärtung kann bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur oberhalb der  $T_g$  des strahlungshärtbaren Bindemittels.

5 Strahlungshärtung heißt hier die radikalische Polymerisation von polymerisierbaren Verbindungen infolge einer elektromagnetischen und/oder korpuskularen Strahlung, bevorzugt UV-Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda=200$  bis 700 nm und/oder Elektronenstrahlung im Bereich von 150 bis 300 keV und besonders bevorzugt mit einer Strahlungsdosis von mindestens 80, bevorzugt 80 bis 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

10

Neben einer Strahlungshärtung können noch weitere Härtungsmechanismen involviert sein, beispielsweise thermische-, Feuchtigkeits-, chemische und/oder oxidative Härtung.

15 Die Beschichtungsmittel können nach den unterschiedlichsten Spritzverfahren, wie z.B. Luftdruck-, Airless- oder Elektrostatik-Spritzverfahren unter Verwendung von Ein- oder Zweikomponenten-Spritzanlagen, aber auch durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Coextrudieren ein- oder mehrfach appliziert werden.

20

Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise 10 bis 200 g/m<sup>2</sup>.

25 Die Trocknung und Aushärtung der Beschichtungen erfolgt im allgemeinen unter normalen Temperaturbedingungen, d.h. ohne Erhitzung der Beschichtung. Die erfindungsgemäßen Mischungen können jedoch auch zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden, die nach Applikation bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 40 - 250°C, vorzugsweise 40 - 150°C und insbesondere bei 40 bis 100°C getrocknet und ausgehärtet werden. Dies ist begrenzt durch die Thermostabilität des Substrats.

30

Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse oder solche enthaltende Lackformulierungen, gegebenenfalls mit thermisch härtbaren Harzen versetzt, auf das Substrat aufbringt, trocknet, und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas härtet, gegebenenfalls bei 35 Temperaturen bis zur Höhe der Trocknungstemperatur.

Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, daß nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse oder Lackformulierungen zunächst mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas bestrahlt wird, um eine Vorhärtung zu erzielen, anschließend bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160°C, thermisch 40

behandelt und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas endhärtet.

5 Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Trocknung und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

10 Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda=200$  bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von  $\lambda=200$  bis 500 nm und ganz besonders be-  
15 vorzugt  $\lambda=250$  bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

20 Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier.

Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

25 Die Trocknung und/oder thermische Behandlung kann auch zusätzlich zur oder anstelle der thermischen Behandlung durch NIR-Strahlung erfolgen, wobei als NIR-Strahlung hier elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 760 nm bis 2,5  $\mu$ m, bevorzugt von 900 bis 1500 nm bezeichnet ist.

30 Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abge-  
35 deckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A1 199 57 900 beschrieben ist.

40 Soweit auch Vernetzer enthalten sind, die eine zusätzliche thermische Vernetzung bewirken, z.B. Isocyanate, kann z.B. gleichzeitig oder auch nach der Strahlungshärtung die thermische Vernetzung durch Temperaturerhöhung auf bis zu 150°C, vorzugsweise bis zu 130°C durchgeführt werden.

## Anwendungsgebiete und Vorteile

Die Folien können zur Beschichtung von Formkörpern verwendet werden. Dabei sind beliebige Formkörper zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Folien zur Beschichtung von Formkörpern verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, eine hohe Witterungsbeständigkeit sowie gute UV-Beständigkeit ankommt. Die erhaltenen Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen zuverlässig verhindert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Folien zur Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen, eingesetzt, z.B. kommen Kotflügel, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoiler, Schürzen, wie auch Außenspiegel in Betracht.

Es stellt einen Vorteil der vorliegenden Erfindung dar, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen je nach Zusammensetzung eine hohe Härte bei gleichzeitig hoher Elastizität aufweisen, was derartige Beschichtungsmassen besonders geeignet für Lackierungen macht, die starken Belastungen ausgesetzt sind und die dennoch nicht abplatzen dürfen. Beispiele dafür sind Lackierungen an Stoßfängern, Spoilern oder Türschwellern.

Andere erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen eine außergewöhnliche hohe Härte bei akzeptabler Elastizität auf, die sie besonders geeignet machen für großflächige, gering belastete Lackierungen, wie beispielsweise bei Autodächern, Motorhauben oder Türen.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

### Beispiele

Es wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

Isocyanurat (Basonat® HI 100 der Fa. BASF): Polyisocyanat (Isocyanurat) auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit einem NCO-Gehalt gemäß DIN EN ISO 11909 von 21,5 – 22,5 %

Biuret (Basonat® HB 100 der Fa. BASF): Polyisocyanat (Biuret) auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit einem NCO-Gehalt gemäß DIN EN 11909 von 22 – 23 %

Isocyanurat (Vestanat® T 1890 der Fa. Degussa): Polyisocyanat (Isocyanurat) auf Basis von Isophorondiisocyanat mit einem NCO-Gehalt gemäß DIN EN ISO 11909 von 11,7 – 12,3 %

- 5 Lupraphen® VP 9327: Polyesterol der BASF AG aus Adipinsäure / Cyclohexandimethanol / Isophthalsäure mit einer durchschnittlichen Molmasse von 800 g/mol Pentaerythrit tri- und -tetraacrylatgemisch, Handelsprodukt der Firma UCB, OH-Zahl 103 mg KOH/g
- 10 Allophanat aus Hexamethylen-diisocyanat und Hydroxyethylacrylat beschrieben in WO 00/39183 S. 24 Tabelle 1.

#### Beispiel 1

- 15 Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden und Lupraphen® VP 9327 wurde in Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden die Isocyanate, Hydrochinonmonomethylether, 1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol und Butylacetat gegeben. Nach der Zugabe von Dibutylzinndilaurat erwärmte sich der Ansatz. Bei Innentemperatur 75°C wurde mehrere Stunden gerührt bis sich der NCO-Wert der Reaktionsmischung praktisch nicht mehr veränderte.
- 20 Dann erfolgte die Zugabe von Methanol bis ein NCO-Wert von 0% erreicht wurde.

Die Zusammensetzung war wie folgt:

25	Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden	94,88 g	(30 mol% OH)
	Lupraphen® VP 9327	105,50 g	(10 mol% OH)
	Hydroxyethylacrylat	79,75 g	(27,5 mol% OH)
	Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat	389,13 g	(27,5 mol% OH)
	Isocyanurat (Basis HDI)	262,08 g	(55 mol% NCO)
30	Isocyanurat (Basis IPDI)	273,15 g	(45 mol% NCO)
	Hydrochinonmonomethylether	0,602 g	(0,05 % auf fest)
	1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol	1,204 g	(0,1 % auf fest)
	Butylacetat	516,21 g	(70 % Festkörper)
	Dibutylzinndilaurat	0,241 g	(0,02 % auf fest)
35	Methanol	10,65 g	(5 mol% OH)

Eigenschaften des ungehärteten Bindemittels:

Tg = 18,3°C,  $\eta$  = 40-50 Pa·s/RT, Doppelbindungsichte = 2,56 mol/kg (100 %ig)

- 40 Eigenschaften des gehärteten Klarlacks:  
Relativer Restganz 57,40 % nach AMTEC-Kistler Testmethode

## Beispiel 2

Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden wurde in Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden die Isocyanate, Hydrochinonmonomethylether, 1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol und Butylacetat gegeben. Nach der Zugabe von Dibutylzinndilaurat erwärmte sich der Ansatz. Bei Innentemperatur 75°C wurde mehrere Stunden gerührt bis sich der NCO-Wert der Reaktionsmischung praktisch nicht mehr veränderte. Dann erfolgte die Zugabe von Methanol bis ein NCO-Wert von 0% erreicht wurde.

10	Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden	63,25 g	(40 mol% OH)
	Hydroxyethylacrylat	39,88 g	(27,5 mol% OH)
	Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat	194,81 g	(27,5 mol% OH)
	Isocyanurat (Basis HDI)	89,34 g	(37,5 mol% NCO)
15	Biuret (Basis HDI)	92,87 g	(37,5 mol% NCO)
	Isocyanurat (Basis IPDI)	75,88 g	(25 mol% NCO)
	Hydrochinonmonomethylether	0,278 g	(0,05 % auf fest)
	1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol	0,556 g	(0,1 % auf fest)
	Butylacetat	238,30 g	(70 % Festkörper)
20	Dibutylzinndilaurat	0,222 g	(0,04 % auf fest)
	Methanol	4,46 g	(5 mol% OH)

Eigenschaften des ungehärteten Bindemittels:

$T_g = 13,2^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 47 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{RT}$ , Doppelbindungsichte = 2,8 mol/kg (100 %ig)

25

Eigenschaften des gehärteten Klarlacks:

Relativer Restglanz 57,00 % nach AMTEC-Kistler Testmethode

## Beispiel 3

30

Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden wurde in Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden die Isocyanate, Hydrochinonmonomethylether, 1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol und Butylacetat gegeben. Nach der Zugabe von Dibutylzinndilaurat erwärmte sich der Ansatz. Bei Innentemperatur 75°C wurde mehrere Stunden gerührt bis sich der NCO-Wert der Reaktionsmischung praktisch nicht mehr veränderte. Dann erfolgte die Zugabe von Methanol bis ein NCO-Wert von 0% erreicht wurde.

40	Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden	40 mol% OH
	Hydroxyethylacrylat	27,5 mol% OH
	Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat	27,5 mol% OH
	Allophanat aus HDI und HEA	55 mol% NCO

	Isocyanurat (Basis IPDI)	45 mol% NCO
	Hydrochinonmonomethylether	0,05 % auf fest
	1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol	0,1 % auf fest
	Butylacetat	70 % Festkörper
5	Dibutylzinndilaurat	0,04 % auf fest
	Methanol	5 mol% OH

Eigenschaften des ungehärteten Bindemittels:

10  $T_g = 11,3^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 6,6 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{RT}$ , Doppelbindungsichte (theoretisch) = 4,41 mol/kg (100 %ig)

Doppelbindungsichte (theoretisch) = 4,41 mol/kg (100 %ig)

Doppelbindungsichte (Hydrieriodzahl) = 77 g Iod/ 100 g (entspricht 3,03 mol/kg (70 %ig),

15 also 4,33 mol/kg (100 %ig)).

Zur Bestimmung der Hydrieriodzahl wurde eine Probe in Eisessig gelöst und bei  $30^\circ\text{C}$  und auf  $\text{BaSO}_4$  geträgertem Palladium hydriert. Aus der Wasserstoffaufnahme wird die Iodzahl und die Doppelbindungsichte berechnet.

20

Eigenschaften des gehärteten Klarlacks:

Relativer Restglanz 52,6 % nach AMTEC-Kistler Testmethode

Vergleichsbeispiel

25

Das Beispiel I aus WO 00/63015 wurde nachgestellt und der relative Restglanzwert bestimmt.

Es wurden nicht mehr als 35 % gemessen.

30

Anwendungsbeispiele

Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften Pendeldämpfung, Erichsen Tiefung und Kratzfestigkeit.

35

Die Bestimmung der Pendeldämpfung erfolgte analog DIN 53157. Hierzu wurden die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen mit einer Nassfilmdicke von 400  $\mu\text{m}$  auf Glas aufgebracht. Die Nassfilme wurden zunächst 15 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend 20 Minuten bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Aushärtung der auf diese Weise erhaltenen Filme erfolgte an einer IST-Beschichtungsanlage (Typ M 40 2x1-R-IR-SLC-So inert) mit 2 UV-Strahlern (Quecksilberhochdrucklampen Typ M 400 U2H und Typ M 400 U2HC) und einer Förderbandgeschwindigkeit von 10 m/min unter

40

Stickstoffatmosphäre ( $O_2 \leq 500$  ppm). Die Strahlendosis betrug ca.  $1900 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Pendeldämpfung ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Hohe Werte bedeuten dabei hohe Härte.

- 5 Die Ermittlung der Erichsen-Tiefung erfolgte analog DIN 53156. Hierzu wurde mittels eines Kastenrakels die jeweilige erfindungsgemäße Zubereitung mit einer Nassfilmdicke von  $200 \mu\text{m}$  auf BONDER-Blech 132 aufgebracht. Zur Aushärtung wurde in der oben beschriebenen Weise belichtet. Anschließend wurde die Erichsen-Tiefung durch Eindrücken einer Metallkugel in die nicht beschichtete Seite des Blechs bestimmt. Die
- 10 Erichsen-Tiefung ist ein Maß für die Flexibilität und Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm). Hohe Werte bedeuten hohe Flexibilität.

- Die Bestimmung der Kratzfestigkeit erfolgte mit dem Scotch-Brite-Test nach Lagerung für 7 Tage im Klimaraum. Im Scotch-Brite-Test wird als Prüfkörper ein  $3 \times 3 \text{ cm}$  großer
- 15 Siliciumcarbid modifizierter Faservlies (Scotch Brite SUFN, Firma 3M) an einem Zylinder befestigt. Dieser drückt das Faservlies mit  $250 \text{ g}$  an die Beschichtung und wird pneumatisch über die Beschichtung bewegt. Die Wegstrecke der Auslenkung beträgt  $7 \text{ cm}$ . Nach 10 bzw. 50 Doppelhüben (DH) wird im mittleren Bereich der Beanspruchung der Glanz (Achtfachbestimmung) analogh DIN 67530 bei einem Einfallwinkel
- 20 von  $20^\circ$  gemessen. Der Restglanzwert in Prozent ergibt sich aus dem Verhältnis Glanz nach Belastung gegenüber Anfangsglanz. Nach 50 Doppelhüben wird mit einem weichen Tuch, das mit Waschbenzin getränkt ist zweimal leicht abgewischt und nochmals der Restglanz gemessen.
- 25 Die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse erfolgt durch intensive Mischung von 100 Gewichtsteilen der unter Beispiel 1 bis 3 erhaltenen Urethanacrylaten mit 4 Gewichtsteilen Irgacure® 184 der Firma Ciba Spezialitätenchemie (handelsüblicher Photoinitiator). Als Vergleich diente Beispiel I aus WO 00/63015.

Beispiel	Pendeldämpfung [s]	Erichsen-Tiefung [mm]
1	193	2,0
2	177	4,0
3	180	0,9
Vergleichsbeispiel	166	3,3

30

Beispiel	Restglanz [%] Nach 10 DH	Restglanz [%] Nach 50 DH	Restglanz [%] nach Waschbenzin
1	89,2	79,1	82,0
2	88,7	82,0	83,6
3	94,8	83,3	83,8
Vergleichsbeispiel	78,1	59,6	60,8

## Patentansprüche

- 5 1. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse besteht, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 50 °C und einem Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen von mehr als 2 mol/kg Bindemittel enthält.
- 10 2. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1, wobei die Deckschicht transparent ist.
- 15 3. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Bindemittel mindestens ein Urethan(meth)acrylat enthält, das als Aufbaukomponente mindestens ein cycloaliphatisches Isocyanat enthält.
- 20 4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Bindemittel mindestens ein Urethan(meth)acrylat enthält, das als Aufbaukomponente Isophorondiisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat enthält.
- 25 5. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei sich zwischen der Substratschicht und der Deckschicht noch eine farbgebende Zwischenschicht befindet.
- 30 6. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei sich zwischen der farbgebenden Zwischenschicht und der Deckschicht noch eine Schicht aus Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen befindet.
- 35 7. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die strahlungshärtbare Masse Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen mit einer Molmasse von mehr als 2000 g/mol, gegebenenfalls im Gemisch mit davon unterschiedlichen, ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen mit einer Molmasse von weniger als 2000 g/mol und/oder Mischungen von gesättigten,
- 40



thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthält.

- 5 8. Verwendung einer strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Substratschicht um eine Schicht aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate, Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylnitrilacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylen-  
10 ldiendstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen handelt.
- 15 9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse nicht mehr als 10 Gew% an Verbindungen enthält, die nur eine härtbare Gruppe aufweisen.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 auf die Formteile aufgebracht wird und danach die Deckschicht durch Strahlung gehärtet wird.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen aus Kunststoff, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit der Kunststoffmasse hinterspritzt wird, wobei die Strahlungshärtung der Deckschicht nach dem Tiefziehvorgang oder nach dem Hinterspritzen erfolgt.  
30
12. Beschichtete Formteile, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11.
- 35 13. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht bestehend aus einer strahlungshärtbaren Masse, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 50 °C und einem Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen von mehr als 2 mol/kg Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen  
40 der Substratschicht und der Deckschicht noch eine farbgebende Zwischenschicht befindet.

14. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 13, wobei sich zwischen der farbgebenden Zwischenschicht und der Deckschicht noch eine Schicht aus Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymeren (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen befindet.
- 5
15. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei die strahlungshärtbare Masse Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen mit einer Molmasse von mehr als 2000 g/mol, gegebenenfalls im Gemisch mit davon unterschiedlichen, ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen mit einer Molmasse von weniger als 2000 g/mol und/oder Mischungen von gesättigten, thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthält.
- 10
- 15
16. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse nicht mehr als 10 Gew% an Verbindungen enthält, die nur eine härtbare Gruppe aufweisen.
- 20
17. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei das Bindemittel mindestens ein Urethan(meth)acrylat enthält, das als Aufbaukomponente mindestens ein cycloaliphatisches Isocyanat enthält.
- 25
18. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei das Bindemittel mindestens ein Urethan(meth)acrylat enthält, das als Aufbaukomponente Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat enthält.
- 30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2005/001672

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J/04 B32B27/40 B29C37/00 B29C63/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/63015 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DAIMLERCHRYSLER AG; KOENIGER, RAINER; BECK, E) 26 October 2000 (2000-10-26) cited in the application claims 1,11 page 6, line 8 - line 9 page 8, line 1 - line 4	1-18
A	EP 0 361 351 A (CIBA-GEIGY AG) 4 April 1990 (1990-04-04) cited in the application column 1, line 38 - line 50; examples	1-18
A	EP 0 819 516 A (DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT) 21 January 1998 (1998-01-21) cited in the application claims 1-6,11,20	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2005

Date of mailing of the international search report

30/05/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001672

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 00/39183 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; BRUCHMANN, BERND; BECK, ERICH; RENZ, HANS; KO) 6 July 2000 (2000-07-06) cited in the application Tabelle 1, Produkt Nr. 11 -----</p>	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No  
PCT/EP2005/001672

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0063015	A	26-10-2000	DE 19917965 A1	26-10-2000
			AT 273131 T	15-08-2004
			AU 3965800 A	02-11-2000
			DE 50007387 D1	16-09-2004
			WO 0063015 A1	26-10-2000
			EP 1171298 A1	16-01-2002
			JP 2002542074 T	10-12-2002
			US 2004224162 A1	11-11-2004
			US 6777089 B1	17-08-2004
EP 0361351	A	04-04-1990	BR 8904871 A	08-05-1990
			CA 1338535 C	20-08-1996
			DE 58909640 D1	09-05-1996
			EP 0361351 A2	04-04-1990
			JP 2127025 A	15-05-1990
			JP 2784946 B2	13-08-1998
			US 5387304 A	07-02-1995
			ZA 8907305 A	27-06-1990
EP 0819516	A	21-01-1998	DE 19628966 C1	18-12-1997
			DE 19654918 A1	22-01-1998
			EP 0819520 A2	21-01-1998
			EP 0819516 A2	21-01-1998
			JP 3177484 B2	18-06-2001
			JP 10080665 A	31-03-1998
			KR 237251 B1	15-01-2000
			US 2003203194 A1	30-10-2003
			US 6596390 B1	22-07-2003
			US 5912081 A	15-06-1999
			US 6221439 B1	24-04-2001
WO 0039183	A	06-07-2000	DE 19860041 A1	29-06-2000
			AT 255609 T	15-12-2003
			CA 2356685 A1	06-07-2000
			CN 1334833 A	06-02-2002
			DE 59907967 D1	15-01-2004
			WO 0039183 A1	06-07-2000
			EP 1144476 A1	17-10-2001
			ES 2212662 T3	16-07-2004
			JP 2002533542 T	08-10-2002
			US 6617413 B1	09-09-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat — s Aktenzeichen

PCT/EP2005/001672

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J7/04 B32B27/40 B29C37/00 B29C63/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/63015 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; DAIMLERCHRYSLER AG; KOENIGER, RAINER; BECK, E) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,11 Seite 6, Zeile 8 - Zeile 9 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 4 -----	1-18
A	EP 0 361 351 A (CIBA-GEIGY AG) 4. April 1990 (1990-04-04) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 38 - Zeile 50; Beispiele -----	1-18
A	EP 0 819 516 A (DAIMLER-BENZ AKTIENGESSELLSCHAFT) 21. Januar 1998 (1998-01-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6,11,20 -----	1-18

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne : Aktenzeichen  
PCT/EP2005/001672

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 00/39183 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; BRUCHMANN, BERND; BECK, ERICH; RENZ, HANS; KO) 6. Juli 2000 (2000-07-06) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1, Produkt Nr. 11 -----</p>	1-18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internati tenzeichen

PCT/EP2005/001672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0063015	A	26-10-2000	DE 19917965 A1 26-10-2000
			AT 273131 T 15-08-2004
			AU 3965800 A 02-11-2000
			DE 50007387 D1 16-09-2004
			WO 0063015 A1 26-10-2000
			EP 1171298 A1 16-01-2002
			JP 2002542074 T 10-12-2002
			US 2004224162 A1 11-11-2004
			US 6777089 B1 17-08-2004
EP 0361351	A	04-04-1990	BR 8904871 A 08-05-1990
			CA 1338535 C 20-08-1996
			DE 58909640 D1 09-05-1996
			EP 0361351 A2 04-04-1990
			JP 2127025 A 15-05-1990
			JP 2784946 B2 13-08-1998
			US 5387304 A 07-02-1995
			ZA 8907305 A 27-06-1990
EP 0819516	A	21-01-1998	DE 19628966 C1 18-12-1997
			DE 19654918 A1 22-01-1998
			EP 0819520 A2 21-01-1998
			EP 0819516 A2 21-01-1998
			JP 3177484 B2 18-06-2001
			JP 10080665 A 31-03-1998
			KR 237251 B1 15-01-2000
			US 2003203194 A1 30-10-2003
			US 6596390 B1 22-07-2003
			US 5912081 A 15-06-1999
			US 6221439 B1 24-04-2001
WO 0039183	A	06-07-2000	DE 19860041 A1 29-06-2000
			AT 255609 T 15-12-2003
			CA 2356685 A1 06-07-2000
			CN 1334833 A 06-02-2002
			DE 59907967 D1 15-01-2004
			WO 0039183 A1 06-07-2000
			EP 1144476 A1 17-10-2001
			ES 2212662 T3 16-07-2004
			JP 2002533542 T 08-10-2002
			US 6617413 B1 09-09-2003